

亜鉛と塩酸の反応速度

— 反応に伴って生成される黑色物質の影響について —

工 藤 貞 重^{*}

この研究は、亜鉛と塩酸の反応について特に反応速度の面から検討したものである。その結果、この反応は一次反応であるが反応開始直後は亜鉛の表面状態によって反応の進み方に違いがあり、また塩酸濃度を変えると速度定数も変わることが明らかにしている。

さらに、反応に伴って亜鉛の表面に黑色物質が生じてくるが、その量は塩酸濃度によって左右され、反応速度は黑色物質量の多少と密接な関係があると述べている。

1 はじめに

金属と酸・アルカリの反応は、小・中・高等学校を通じていろいろな観点から取り上げられている。特に反応速度の初歩的な概念形成をめざす小・中学校では、亜鉛・アルミニウムなどの金属と塩酸・水酸化ナトリウムの反応が教材として扱われている。

しかし、これらの反応は、界面反応であるために表面積や拡散などの問題点があり、反応速度論的な面からの研究や報告はあまりみられない。

筆者は、教材として身近な亜鉛と塩酸の反応を取り上げ、反応速度・速度定数・活性化エネルギーの測定を通して反応の進み方について検討した。

その結果、この反応は一次反応ではあるが、詳細に調べると一次反応の型からはずれるいくつかの現象が認められ、さらにこれらの現象は、反応の進行に伴って亜鉛板表面に生成される黑色物質と密接に関係していることが判明した。以下、研究の概要について報告する。

2 理 論

反応速度は、単位時間あたりの反応物質または生成物質の濃度変化を用いて表わされる。

亜鉛と塩酸との反応は固相と液相による不均一反応であるから、塩酸濃度のほかに亜鉛の表面積が反応速度に影響を及ぼす。しかし、塩酸に対して亜鉛が十分多量であれば、反応中の表面積は変化しないものとみなせるので、反応速度は塩酸濃度のみに関係する。

いま、反応開始から t 分後の塩酸濃度を C とすれば、反応速度 v は次式で与えられ、 t と C の関係を示したグラフの点 (t, C) における接線の勾配から求めることができる。

$$v = -dC/dt \dots\dots\dots ①$$

したがって、反応次数を n とすれば速度式は $-dC/dt = kC^n$ となるが、一般に金属と酸の反応では¹⁾ 酸濃度に対して一次的に進行すると報告されているので、速度式は②式で示される。

* 理科長期研修員（燕市理科教育センター、燕市立燕東小学校）

$$-dC/dt = kC \dots\dots\dots ②$$

②式を積分して得られた式を常用対数になおし、さらに変形すれば③式が得られる。

$$\log C = -\frac{k t}{2.303} + \log C_0 \dots\dots\dots ③$$

③式は、 $\log C$ と t とに関する一次方程式であるからそのグラフは直線となり、速度定数 k はその勾配から求められる。

活性化エネルギー E_a は、Arrhenius の経験式の対数をとった④式にしたがい、 $\log k$ と $1/T$ のグラフをつくれればその勾配から求められる。

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T} + \log A \dots\dots\dots ④$$

ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A は定数(頻度因子)である。

3 実 験

(1) 水素発生量の測定とその処理

反応速度及び速度定数を求めるために、亜鉛と塩酸の反応で発生する水素を図1の装置で捕集する。水素捕集容器は、塩酸濃度が 1 mol/l 以下の場合には、 100 ml 気体ビュレット、 3 mol/l 以下では 250 ml メスシリンダー、それより高濃度では 500 ml メスシリンダーを用いる。図1中の二重水槽は水柱圧の補正を容易にするために、基準水面の高さを一定に保つものである。

濃度が約 0.5 mol/l から 4 mol/l の塩酸 10.0 ml と、表面積 10.0 cm^2 (たて 1.0 cm , 横 4.5 cm) の亜鉛板を二重試験管にいれ、恒温槽中に5分以上セットしたのちに反応させる。

水素発生量は1分ごとに測定し、1分間の発生量が捕集容器の最小目盛りになるまで測定を続ける。

気温・水蒸気圧・大気圧、メスシリンダーを用いた場合はさらに水柱圧の補正をし、1分ごとの水素発生量から各時間ごとの塩酸濃度を計算し、反応速度 v は①式から、速度定数 k は③式から求める。

反応中に亜鉛の表面積が多少減少するので、①式及び③式から得られた v 及び k に対して面積補正をする。(表面積の減少は、塩酸濃度減少 1 mol/l について、 0.21 cm^2 の割合である。)

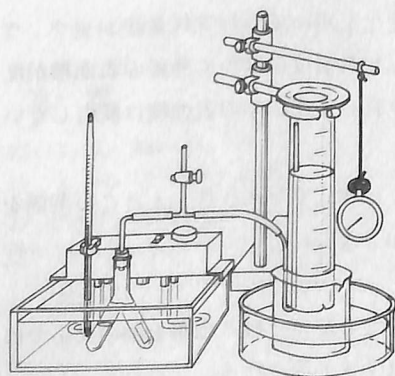


図1 実験装置

(2) 黒色物質の質量測定

あらかじめ質量を測定しておいた亜鉛板 (w_1) を所定濃度の塩酸と反応させ、一定時間後に亜鉛板を手速く多量の冷水に入れて反応を停止させる。同時にこのときの水素発生量を測定しておく。

次に、亜鉛板の表面についた黒色物質を、超音波洗浄機で取り除いて乾燥し、亜鉛板の質量を測定する (w_2)。

水素発生量から計算された亜鉛板の減少量を w_3 とすれば、黒色物質の質量 W は次式から求められる。

$$W = (w_1 - w_2) - w_3 \dots\dots\dots ⑤$$

(3) 黒色物質及び亜鉛板の分析

(a) 定性分析

- 分析用試料の処理……黒色物質及び亜鉛板を少量の濃塩酸で溶解する。不溶物質が残った場合はそれを取り出して少量の濃硝酸で溶解する。それぞれの溶液に水を加え、約 20 mg/ml の濃度にする。
- 薄層クロマトグラフィー²⁾……表 1 に示す担体・展開溶媒を用いて分析用試料と標準物質を同一プレートで展開させる。なお、プレートは使用する前に約 105°C で 1 時間加熱して活性化しておく。
- ペーパークロマトグラフィー³⁾……表 1 に示す紙・展開溶媒を用いて展開させる。
- 検出及び判定……表 2 に示す方法で検出し、標準物質及び分析用試料の呈色と、標準物質の移動率に対する試料の移動率の比 (R_s) から物質を判定する。

(b) 定量分析

黒色物質及び亜鉛板について、原子吸光分析により金属の定量分析をする。なお、この分析は新潟大学理学部分析化学研究室に依頼した。

表 1 クロマトグラフィー

方 法		薄層クロマトグラフィー	ペーパークロマトグラフィー
担 体		自作薄層プレート	東洋ろ紙 $N_0 50$
展開溶媒	Cd Cu Pb の場合	n-ブタノール (100容) と 1.5N 塩酸 (20容) を混合した溶媒	2 N 塩酸を飽和させた n-ブタノール
	Fe Zn の場合	アセトン (100容) と 濃塩酸 (1容) を混合した溶媒	アセトン (50容) n-ブタノール (20容) 濃塩酸 (10容) を混合した溶媒
標準物質の水溶液		Cd ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) $\cdot\text{H}_2\text{O}$ Cu ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) $\cdot\text{H}_2\text{O}$ Pb (NO_3) $_2$ FeCl $_3$ ZnSO $_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の各 0.1 mol/l の水溶液	

表 2 検 出 法

薄層	Cd Cu } ... 2% ヨウ化カリ溶液を噴霧し乾燥した後アンモニアガスをかける。次に硫化水素ガス中に放置する。	ヨウ化カリ	硫化水素ガス	オキシ	紫外線
	Pb	Cd	黄 色	Fe	褐 色
	Fe Zn } ... アンモニアガスをかけてからオキシシンを噴霧し、紫外線を照射する。	Cu	暗褐色	Zn	紅 色
ペーパー	Fe Cu } ... 5% 黄血塩水溶液を噴霧する。	Pb	灰褐色		暗 色
	Zn } ... 5% 赤血塩水溶液を噴霧する。				黄 色
	Cd } ... 0.005% ジチゾン四塩化炭素溶液を噴霧する。				
	Pb } ... 紫外線を照射する。				
				Fe } ... 青色 Cu } ... 赤褐色	
				Zn } ... 黄色	
				Cd } ... 赤紫色	
				Pb } ... 淡青色	

4 実験結果

(1) 亜鉛の表面処理と反応速度

図 2 は、 0.95 mol/l から 3.80 mol/l の塩酸を用いて濃度と反応の進み方の関係を調べた結果である。

図 3 は、表 3 の表面処理方法で 0.95 mol/l の塩酸を用いて反応の進み方を調べた結果である。

表 3 は、図 3 中に示した各濃度における反応速度を①式から求めてまとめたものである。なお、表 3 の「塩酸処理」とは、あらかじめ亜鉛板と 5 mol/l 塩酸 10.0 ml と 30 秒間反応させることである。この実験条件は、未処理亜鉛を使用した場合の速度定数とほぼ一致したことから採用したものである。

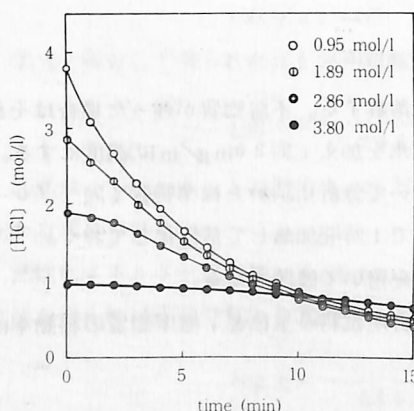


図2 初濃度を変えたときの濃度変化

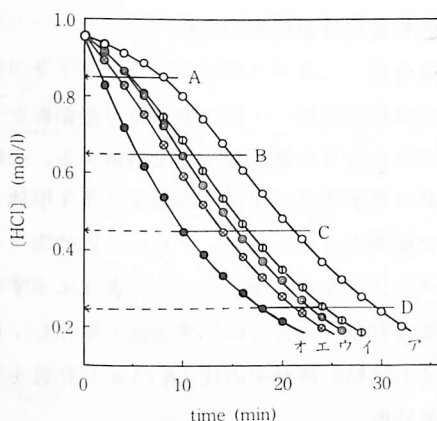


図3 処理方法を変えたときの濃度変化

表3 表面処理方法と反応速度

(0.95 mol/l 30℃)

表面の処理方法	反応速度 v (mol/l·min)				速度定数 k (min ⁻¹)
	A	B	C	D	
ア 市販亜鉛 (未処理亜鉛)	2.1×10^{-2}	3.4×10^{-2}	3.2×10^{-2}	2.0×10^{-2}	0.77×10^{-2}
イ 表面をアセトンで洗浄した亜鉛	2.6×10^{-2}	3.8×10^{-2}	3.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}	0.77×10^{-2}
ウ 表面を紙ヤスリで磨き、アセトン洗浄した亜鉛	3.1×10^{-2}	4.1×10^{-2}	3.4×10^{-2}	2.0×10^{-2}	0.79×10^{-2}
エ 塩酸処理後黒色物質を取り除いた亜鉛	3.5×10^{-2}	4.0×10^{-2}	3.5×10^{-2}	2.1×10^{-2}	0.80×10^{-2}
オ 塩酸処理をし黒色物質をつけたままの亜鉛	6.3×10^{-2}	4.9×10^{-2}	3.4×10^{-2}	2.0×10^{-2}	0.78×10^{-2}

図2, 図3, 表3及び追試実験の結果から, 本研究では, 特に速度定数を調べる場合には塩酸処理(オ)の方法を, また実験の目的に応じて他の処理方法を用いることにした。

表4 塩酸濃度と速度定数 k (30℃)

塩酸濃度 (mol/l)	速度定数 k (min ⁻¹)	
	未処理亜鉛	塩酸処理亜鉛*
0.48	0.51×10^{-1}	0.51×10^{-1}
0.95	0.77×10^{-1}	0.78×10^{-1}
1.42	1.00×10^{-1}	1.02×10^{-1}
1.89	1.15×10^{-1}	1.18×10^{-1}
2.39	1.35×10^{-1}	1.32×10^{-1}
2.86	1.37×10^{-1}	1.42×10^{-1}
3.00	1.42×10^{-1}	1.49×10^{-1}
3.31	1.49×10^{-1}	1.56×10^{-1}
3.80	1.69×10^{-1}	1.78×10^{-1}

* (塩酸処理黒色物質をつけたままの亜鉛)

表5 反応温度と速度定数 k (min⁻¹)

0.95 mol/l		1.89 mol/l		2.86 mol/l	
t (°C)	$k \times 10^{-1}$	t (°C)	$k \times 10^{-1}$	t (°C)	$k \times 10^{-1}$
32.3	0.83	30.0	1.20	30.0	1.42
35.4	0.90	35.1	1.32	35.0	1.58
38.3	0.98	38.9	1.42	40.0	1.78
41.7	1.02	43.0	1.56	45.1	1.99
52.4	1.31	47.0	1.68	50.0	2.21

(塩酸処理黒色物質をつけたままの亜鉛)

(2) 速度定数の変化

塩酸の濃度を変えて未処理亜鉛及び塩酸処理亜鉛と反応させたときの速度定数を表4に示す。

これによれば, 未処理亜鉛・塩酸処理亜鉛はともに, 速度定数は同一濃度の塩酸ではほぼ等しく, また塩酸濃度が高くなるにしたがい速度定数も大きくなっている。

表5に, 反応温度を30℃から60℃まで変えたときの速度定数を示す。これによれば, 反応温度が10℃上昇すれば反応速度の増加は約1.3倍になっている。

2.5 mol/l程度以上の塩酸と亜鉛を反応させると反応の途中で速度定数が急に小さくなる。表6にその結果を示す。(表中, k_1 は反応前半, k_2 は反応後半における速度定数である。)

速度定数が減少するのは, 塩酸濃度が初濃度から約2.4 mol/l減少した時点であり, 未処理亜鉛を用

いても全く同じ事実が認められた。

表7は、塩化亜鉛の塩酸溶液を用いた場合の速度定数とその変化をまとめたものであるが、表6と同じような速度定数の変化が認められる。

(3) 黑色物質の質量と成分

表8は、反応に伴って生成される黑色物質の質量を塩酸濃度を変えて測定した結果である。

表9は2.17mol/lの塩酸で、反応温度を変えたとき生成された黑色物質の質量である。

生成された黑色物質は、塩酸濃度が高くなるほど多く、同一濃度では温度を変えてもほぼ一定である。

図4は、1.50mol/l以上の塩酸を用いたときに生成された黑色物質の質量を2分ごとに測定した結果である。これによれば、3.00mol/lと3.80mol/lの塩酸を用いた場合は反応の途中で黑色物質が急に減少しているのに対して、2.17mol/lと1.50mol/lの場合はほぼ一定である。

なお、0.95mol/lの塩酸を用いたときに生成された黑色物質についても測定したが、非常に少なく0.5mg以下であった。

表10に黑色物質及び亜鉛板の定性分析結果を、また表11にそれらの定量分析結果を示す。

定量分析によれば、実験に用いた亜鉛板には不純物がごく微量しか含まれていないが、黑色物質には鉄・鉛・銅が亜鉛板にくらべて、約100~200倍にも濃縮されている。

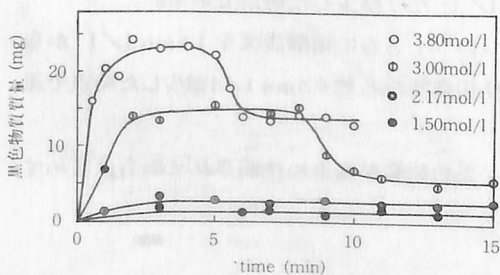


図4 黑色物質の質量変化

表6 速度定数の減少

塩酸濃度 (mol/l)	速度定数 k (min^{-1})		塩酸濃度の減少* (mol/l)
	k_1 ($\times 10^{-1}$)	k_2 ($\times 10^{-1}$)	
2.17	1.24	—	—
2.39	1.32	—	—
2.86	1.42	1.30	2.38
3.31	1.56	1.20	2.35
3.80	1.78	1.57	2.40

(塩酸処理黑色物質をつけたままの亜鉛を使用)

表7 塩化亜鉛の影響

塩化亜鉛濃度 (mol/l)	速度定数 k (min^{-1})		塩酸濃度の減少* (mol/l)
	k_1 ($\times 10^{-1}$)	k_2 ($\times 10^{-1}$)	
0	1.67	1.48	2.35
0.43	1.43	1.22	2.39
0.60	1.32	1.09	2.43
0.90	1.16	0.98	2.42
1.20	1.07	0.97	2.39

(濃度 3.68mol/l 塩酸及びアセトン処理亜鉛使用)

* 表6・7中の「塩酸濃度の減少」について
約 25mol/l 以上の塩酸を用いた場合は、反応の途中で $\log C$ と t の関係を表わす直線が急に折れ曲がる。その時点における濃度と使用した塩酸の初濃度の差を意味する。(図8参照)

表8 塩酸濃度と生成される黑色物質 (30℃)

塩酸濃度 (mol/l)	1.50	2.17	3.00	3.80
黑色物質質量 (mg)	1.3	2.5	14.6	21.7

(アセトン処理亜鉛を使用)

表9 反応温度と生成される黑色物質

反応温度 (℃)	30.0	40.0	50.0
黑色物質質量 (mg)	2.2	2.0	2.6

(アセトン処理亜鉛を使用)

表10 確認された物質

方 法	薄層クロマトグラフィー	ペーパークロマトグラフィー
亜 鉛 板	亜鉛	亜鉛
黒 色 物 質	亜鉛・鉄・鉛	亜鉛・鉄・鉛

表11 不純物の含有率(%)

不 純 物		鉄	鉛	銅	合計
亜 鉛 板		0.015	0.029	0.0003	0.04
黒色物質*	3 分	1.59	3.48	0.0404	5.11
	9 分	1.58	3.49	0.045	5.10
	13 分	1.40	3.40	0.062	4.86

* 3.00mol/l 塩酸との反応で生成されたもの

5 考 察

(1) 表面処理効果と初期段階の反応

表12は、図2のデータに基づいて速度定数が一定になるまでの時間を調べたものである。これによれば、約 3mol/l 以上の塩酸では反応開始直後から速度定数が一定になるのに対して 1mol/l 程度の塩酸では20分以上も要する。

このように、塩酸濃度によって反応の進む速さに著しい差があることは、特に反応速度の面からこの反応を取り上げる場合には大きな問題点となる。

表12 速度定数が一定になるまでに要する時間

塩酸濃度 (mol/l)	時 間 (min)
0.95	22
1.42	8
1.82	4
2.39	2
2.86	1
3.00	0

(30℃ 未処理亜鉛)

速度定数が一定になるまでの時間に差が生じるのは、亜鉛の表面状態が違う場合にも認められる。

図5は、表3に基づいて塩酸の濃度を対数で表わしたものである。

これによれば、塩酸濃度の違いによる場合と同じように、表面状態の違いにより、特に反応の初期段階に大きな差が認められる。しかし、最終的にはどのような処理方法を用いても反応の進み方は同じになり、速度定数は表3に示したようにほぼ $0.78 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$ となる。

イ、ウとアを比較すると、亜鉛板表面の汚れが反応の進み方に影響を及ぼしていることが考えられる。

塩酸処理をしても、表面に黒色物質をつけたままの亜鉛(オ)が反応開始直後から速度定数が一定になるのに対し黒色物質を取り除いた亜鉛(エ)はイ、ウの進み方に近い。しかし、すでに述べた表面の汚れのみが反応の進み方に影響しているのであれば、エはむしろオと同じような反応の進み方になるはずである。

したがって、反応の進行には表面の汚れの他に、黒色物質の有無が影響を及ぼしていると考えられる。

一方、図5から、速度定数が一定になるときの塩酸濃度を調べると、ア、イ、ウ、エはみな同じで、初濃度より約 0.5mol/l だけ減少した時点である。

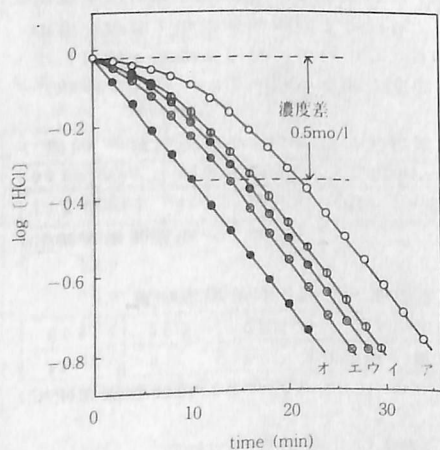
図5 表面処理方法を変えたときの
 $\log C$ と t

この点について、さらに塩酸濃度を 1.5mol/l から 3.3mol/l まで変えて未処理亜鉛と反応させた結果、やはり初濃度から約 0.5mol/l 減少した時点で速度定数が一定になることを認めた。

以上のことから、亜鉛と塩酸では、反応がある程度進み、黒色物質が表面に生成されてからはじめて反応が定量的に進むものと考えられる。

(2) 速度定数と黒色物質

亜鉛と塩酸の反応は、これまで行なった各種条件下の実験によれば、図5に示したようにすべての場



合, $\log C$ と t の関係が直線で示されるので一次反応と考えてよい。しかし, 表 4 では塩酸濃度が変われば速度定数も変わり, さらに表 6 に示したように反応の途中で速度定数が急に小さくなるという, 一次反応にはみられないいくつかの特異な現象のあることが判明した。

速度定数が途中で減少する場合, その原因としては一般に反応生成物の影響や, 反応機構の変化が考えられる。

表 7 では, 反応生成物である塩化亜鉛をあらかじめ溶解した塩酸を用いても, 速度定数が減少するのは塩酸濃度が初濃度から約 2.4 mol/l だけ減少した時点であり, 表 6 と全く同じ結果になっている。したがって, 塩化亜鉛は反応の途中で速度定数が急に減少することには直接関係ないと考える。

図 6 は, 表 5 に基づいて $\log k$ と $1/T$ の関係を示したものであり, 活性化エネルギーは表 12 のように塩酸濃度が違ってもほぼ等しい。(なお, 文献値は 4.23 kcal/mol である。)* 反応後半における活性化エネルギー

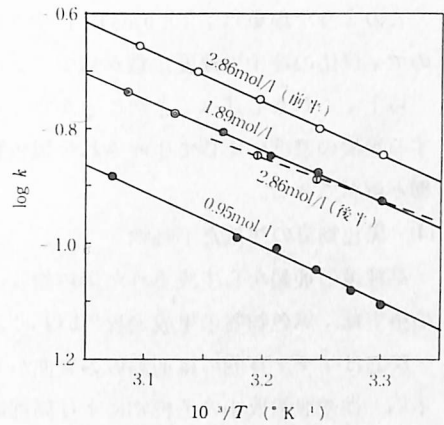


図 6 アレニウスプロット

表 12 活性化エネルギー E_a

濃度 (mol/l)	0.95	1.89	2.89
E_a (kcal/mol)	4.40	4.20	4.3 (3.5*)

2.86 mol/l の塩酸では, 反応の途中で速度定数が減少しており, 反応後半の速度定数から活性化エネルギーを求めると前半の値より小さくなる。このことは, 速度定数の変化する前後で反応機構が変化していることを意味する。しかし, データが少ないので, この場合の結果だけからは速度定数減少の原因が, 反応機構の変化にあるとは決めがたい。

図 7 及び図 8 は, 反応中の塩酸濃度変化と図 4 に示した黒色物質の質量変化との関係を, 2.17 mol/l と 3.00 mol/l の場合について示したものである。

図 7 や図 8 で黒色物質量が一定の部分では速度定数も一定であるが, 図 8 では黒色物質量が急に減少した時点から速度定数が小さくなっている。

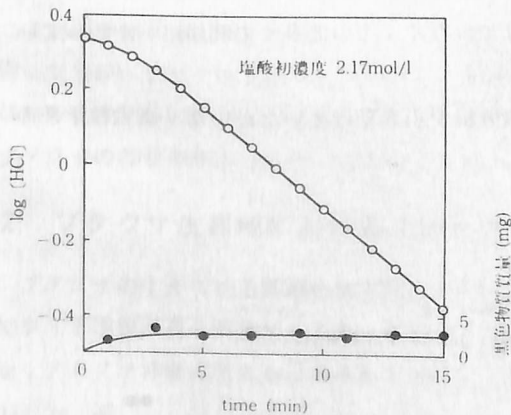


図 7 黒色物質量と塩酸濃度変化

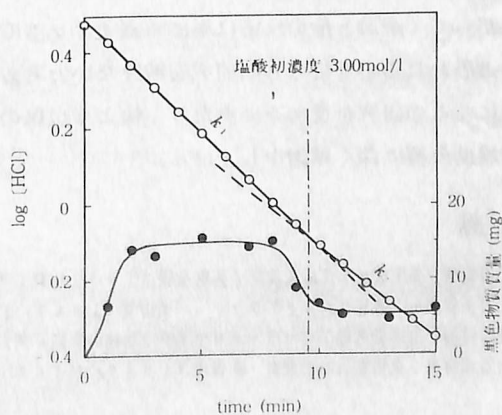


図 8 黒色物質量と塩酸濃度変化

このような現象は、 1.50mol/l や 3.80mol/l の場合でも図7や図8と全く同じように認められるので、反応の途中で速度定数が減少するのは黒色物質の減少に原因があると考えられる。

以上、これまで述べてきたことから、さきに指摘した一次反応の型からはずれる特異な現象は、使用する塩酸の濃度に応じて生成された黒色物質の質量、あるいは反応中における黒色物質の減少による影響と解釈できる。

(4) 黒色物質の生成と不純物

高純度の亜鉛から生成された黒色物質中には不純物が非常に高い割合で含まれている(表11)。この事実は、黒色物質の生成過程でいわゆる選択的溶解が行なわれた結果によるものと考えられる。

反応は、マクロ的には亜鉛板の表面から一様に進むが、ミクロ的には亜鉛板製造過程で生じた組織の不均一性や亜鉛板中の不純物により局部電池が形成され、反応が局部的に進行する。その結果、全体の反応から遅れた部分は亜鉛板表面に取り残され黒色物質となる。

しかし、いったん生成された黒色物質中の亜鉛は他の不純物よりイオン化傾向が強いので、再び塩酸に溶解するため、相対的に不純物の占める割合が大きくなる。

なお、表11では、反応が進んでも不純物の占める割合がほぼ一定になっているが、これは各時間毎の銅に対する鉄や鉛の比から考えて、黒色物質中の鉄や鉛が少しずつ溶解していくためと思われる。

また、黒色物質中の不純物は局部電池を形成し、本反応の進行に関して一種の正触媒として働くため実験から得た速度定数には不純物の触媒効果が加わっているものと考えている。

6 おわりに

これまでの研究から、亜鉛と塩酸の反応は一次反応であることを確認し、さらに反応に伴って生成される黒色物質が反応速度に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。

この反応の本質から、塩酸や硫酸の水素イオン濃度が等しければ亜鉛との反応で得られる速度定数は同一になるはずである。しかし、筆者が行なった実験からは、硫酸を用いた場合は同一水素イオン濃度の塩酸にくらべて常に小さい値として算出された。

したがって、金属と酸の反応は単に水素イオン濃度だけではなく、その他多くの問題がかかわっているものと思われる。今後さらに研究を続けたいと考えている。

最後に、この研究を進めるにあたり、快よく金属の定量分析を引き受けていただいた、新大理学部鈴木俊雄助教授に深く感謝申し上げる。

文 献

- 1) 広田鋼蔵, 桑田敬治: 反応速度学 共立全書(1972) P194~205
- 2) 石川正幸ほか: 薄層クロマトグラフィー 南山堂(1968) P206~208
- 3) 柴田村治, 寺田喜久雄: ペーパークロマトグラフ法の実際 共立出版(1975) P32~33
- 4) 大谷南海男: 金属表面加工理論 槇書店(1967) P109